

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/019462

International filing date: 18 October 2005 (18.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-305659  
Filing date: 20 October 2004 (20.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 November 2005 (17.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 0 月 2 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 0 5 6 5 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

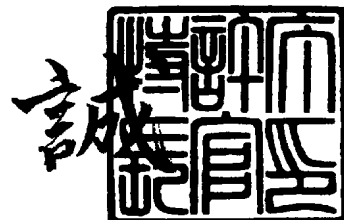
J P 2 0 0 4 - 3 0 5 6 5 9

出 願 人  
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

2 0 0 5 年 1 1 月 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	D1-2004-31
【提出日】	平成16年10月20日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 8/06
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
【氏名】	前田 高德
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
【氏名】	八木 裕
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
【氏名】	原山 亜沙子
【特許出願人】	
【識別番号】	000002897
【氏名又は名称】	大日本印刷株式会社
【代表者】	北島 義俊
【代理人】	
【識別番号】	100095463
【弁理士】	
【氏名又は名称】	米田 潤三
【電話番号】	03-3255-7888
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098006
【弁理士】	
【氏名又は名称】	皿田 秀夫
【電話番号】	03-3255-7888
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	066213
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9717238

## 【書類名】 特許請求の範囲

### 【請求項 1】

孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の孔部は内部に最狭部を有する形状であり、前記多孔支持体の厚さT、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2、該孔部の最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu\text{m}$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の20～80%を占めることを特徴とする水素精製フィルタ。

### 【請求項 2】

前記多孔支持体の厚みは20～500  $\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みは0.5～30  $\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の水素精製フィルタ。

### 【請求項 3】

孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の厚さT、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2との間に、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の30～90%を占めることを特徴とする水素精製フィルタ。

### 【請求項 4】

前記多孔支持体の厚みは20～500  $\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みは0.5～30  $\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項3に記載の水素精製フィルタ。

### 【請求項 5】

水素精製フィルタの製造方法において、

複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応した開口部を複数有するレジストパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記支持体を表裏からエッチングすることにより、内部に最狭部を有し、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が前記支持体の厚さTとの関係で、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ を満足し、前記最狭部の開口直径D3と前記開口直径D1、開口直径D2との関係が、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu\text{m}$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複数有する多孔支持体を作製するエッチング工程と、

前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、

前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、

前記多孔支持体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、を有することを特徴とする水素精製フィルタの製造方法。

### 【請求項 6】

水素精製フィルタの製造方法において、

複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応し、かつ、開口面積が前記開口部よりも小さい小開口部を複数有するか、もしくは小開口部を有しないレジストパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記支持体を表裏もしくは表面からエッチングすることにより、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が前記支持体の厚さTとの関係で、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複

数有する多孔支持体を作製するエッチング工程と、

前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、

前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、

前記多孔支持体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、有することを特徴とする水素精製フィルタの製造方法。

【請求項 7】

前記膜形成工程では、電解めっきによりPd合金膜を形成することを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の水素精製フィルタの製造方法。

【請求項 8】

前記膜形成工程では、まずPd合金膜を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成することを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の水素精製フィルタの製造方法。

【請求項 9】

前記膜形成工程では、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去することを特徴とする請求項 5 乃至請求項 8 のいずれかに記載の水素精製フィルタの製造方法。

【請求項 10】

前記膜形成工程では、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、熱処理を施してPd合金膜中に成分拡散させることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 8 のいずれかに記載の水素精製フィルタの製造方法。

。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素精製フィルタおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素精製用フィルタとその製造方法に係り、特に各種の炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成するための改質器等に使用する水素精製フィルタと、これを簡便に製造することができる製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球規模の環境やエネルギー・資源の問題が顕在化し、これらと産業との調和を図るエネルギー供給システムの一つとして燃料電池が注目されている。燃料電池は、予め用意した水素ガスや、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素リッチガスを、空気中の酸素と電気化学的に反応させて直接電気を取り出す発電装置である。上記の水素リッチガスを用いる燃料電池は炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体と、発生した直流電気を交流に変換する変換器等で構成されている。

【0003】

このような燃料電池は、燃料電池本体に使用する電解質、反応形態等により、リン酸型燃料電池（P A F C）、熔融炭酸塩型燃料電池（M C F C）、固体電解質型燃料電池（S O F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）、固体高分子型燃料電池（P E F C）の5種類がある。このうち、固体高分子型燃料電池（P E F C）は、リン酸型燃料電池（P A F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）等の他の燃料電池と比較して、電解質が固体である点において有利な条件を備えている。

しかし、固体高分子型燃料電池（P E F C）は触媒に白金を使用し、かつ、作動温度が低いため、電極触媒が少量のCOによって被毒し、特に高電流密度領域において性能劣化が著しいという欠点がある。このため、改質器で生成された改質ガス（水素リッチガス）に含有されるCO濃度を10ppm程度まで低減する必要がある。

【0004】

改質ガスからCOを除去して水素を精製する手段の一つとして、Pd合金膜を備えた水素精製フィルタが開発されており、Pd合金膜は、膜にピンホールやクラック等がなければ原理的には水素のみが透過可能であり、改質ガス側を高温高压（例えば、300℃、3～10kg/cm<sup>2</sup>（0.29～0.98MPa））とすることにより、低水素分圧側に水素を透過する。

上記のようなPd合金膜を使用した水素精製法では、水素の透過速度は膜厚に反比例するため薄膜化が要求されるが、Pd合金膜は機械的強度の面から、単体では30μm程度までの薄膜化が限度であり、膜厚が十数μm程度のPd合金膜を使用する場合には、Pd合金膜の低水素分圧側に多孔構造の支持体を配置していた。しかし、Pd合金膜と支持体とを別体で改質器に装着するので、良好なシーリングを得るための作業性が悪く、また、Pd合金膜と支持体との擦れが生じてPd合金膜の耐久性が十分ではないという問題があった。

【0005】

上記の問題を解消するために、直接支持体上にPd合金膜を成膜し、Pd合金膜と支持体とを一体化した水素精製フィルタが開発されている。例えば、金属平板の片面にPd合金膜を形成し、金属平板の反対面からエッチングにより貫通孔を形成し、その後、Pd合金膜側から多孔を有する支持部材を貼り付け、Pd合金膜を挟持した構造の水素精製フィルタがある（特許文献1）。また、仮支持体上にPd合金膜を形成し、このPd合金膜上にレジストパターンを形成し、次に、Pd合金膜の30～95%を覆うように、微細な開口部を有する金属ベース膜を電解めっきで形成し、その後、仮支持体を除去することにより製造された水素精製フィルタがある（特許文献2）。さらに、貫通孔を有する導電性基材の一方の面に金属板を配し、導電性基材の他方の面から銅めっきすることにより、貫通

孔を埋めるように銅めっき層を形成し、上記の金属膜を除去した後、その面にPd合金膜を成膜し、銅めっき層を選択エッチングにより除去して製造された水素精製フィルタがある（特許文献3）。

【特許文献1】特開平7-124453号公報

【特許文献2】特開2002-292259号公報

【特許文献3】特開2004-57866号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述の特許文献1の水素精製フィルタは、Pd合金膜が片面に形成された金属平板を裏面側からエッチングして貫通孔を形成する工程でのレジスト製版時、エッチング時に、Pd合金膜が破損するおそれがあり、歩留まりが悪く製造コストの低減が困難であった。また、金属平板の片面からエッチングを行なうので、貫通孔の開口径が金属平板の厚さに比較し必然的に大きくなり、貫通孔のピッチが広く、したがって、単位面積における貫通孔の形成数に限界があった。さらに、上記のように金属平板の裏面側からの片面エッチングのため、貫通孔のPd合金膜側の開口径が小さく、したがって、水素透過に寄与するPd合金膜の面積が小さく、フィルタの水素透過効率が低いという問題もあった。

【0007】

また、上述の特許文献2の水素精製フィルタでは、Pd合金膜上への金属ベース膜の電解めっきによる形成に長時間を要し、また、十分な強度を有する厚みの大きな金属ベース膜の形成が困難であるという問題があった。また、形成した金属ベース膜の微細な開口部にレジストが残存し易いという問題もあった。

また、上述の特許文献3の水素精製フィルタは、銅めっきによる貫通孔を埋める工程において、銅めっき層、特に貫通孔の奥部（後工程にてPd合金膜が形成される部位）にボイドと呼ばれる銅めっきが充填されない空隙が発生する場合があります。Pd合金膜の形成工程において、このボイドがPd合金膜のピンホール欠陥の原因となることがあった。このため、工程管理が煩雑となり、製造コストの低減に支障を来していた。

【0008】

本発明は上述のような事情に鑑みてなされたものであり、水素精製において優れた水素透過効率を示す水素精製フィルタと、このようなフィルタを簡便に製造するための製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

このような目的を達成するために、本発明の水素精製フィルタは、孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の孔部は内部に最狭部を有する形状であり、前記多孔支持体の厚さ $T$ 、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径 $D1$ 、該孔部の反対側の開口直径 $D2$ との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径 $D1$ 、該孔部の反対側の開口直径 $D2$ 、該孔部の最狭部の開口直径 $D3$ との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の20～80%を占めるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記多孔支持体の厚みは20～500 $\mu m$ の範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みは0.5～30 $\mu m$ の範囲内であるような構成とした。

【0010】

また、本発明の水素精製フィルタは、孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の厚さ $T$ 、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径 $D1$ 、該孔部の反対側の開口直径 $D2$ との間に、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd

合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の30～90%を占めるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記多孔支持体の厚みは20～500 $\mu$ mの範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みは0.5～30 $\mu$ mの範囲内であるような構成とした。

#### 【0011】

本発明の水素精製フィルタの製造方法は、複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応した開口部を複数有するレジストパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記支持体を表裏からエッチングすることにより、内部に最狭部を有し、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が前記支持体の厚さTとの関係で、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ を満足し、前記最狭部の開口直径D3と前記開口直径D1、開口直径D2との関係が、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu\text{m}$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複数有する多孔支持体を作製するエッチング工程と、前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記多孔支持体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、を有するような構成とした。

#### 【0012】

また、本発明の水素精製フィルタの製造方法は、複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応し、かつ、開口面積が前記開口部よりも小さい小開口部を複数有するか、もしくは小開口部を有しないレジストパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記支持体を表裏もしくは表面からエッチングすることにより、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が前記支持体の厚さTとの関係で、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複数有する多孔支持体を作製するエッチング工程と、前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記多孔支持体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、有するような構成とした。

#### 【0013】

本発明の他の態様として、前記膜形成工程で、電解めっきによりPd合金膜を形成するような構成、あるいは、前記膜形成工程で、まずPd合金膜を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、熱処理を施してPd合金膜中に成分拡散させるような構成とした。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

多孔支持体の孔部内に最狭部を有する本発明の水素精製フィルタは、フィルタ性能が高く、同時に耐久性も高い水素精製フィルタに要求される多孔支持体の孔部の狭ピッチ化が



可能であり、個々の孔部における有効水素透過面積が小さいものの、単位面積における孔部数を多くすることでフィルタ全体として大きな有効水素透過面積を得ることができ、特に高圧用（例えば、圧力0.40MPa以上）の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現することができる。また、多孔支持体の孔部の両開口部のうち、Pd合金膜接合側の開口面積の方が大きい本発明の水素精製フィルタは、開口比率を大きいものとしてことができ、Pd合金膜の有効水素透過面積が大きくなり、特に低圧用（例えば、圧力0.40MPa以下）の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現することができる。

#### 【0015】

また、本発明の製造方法では、Pd合金膜を形成する前の支持体に対して孔部を形成するので、Pd合金膜の破損を生じることがなく、また、Pd合金膜上での多孔の金属膜の形成が不要であるため製造時間の短縮が可能で、最終工程でのレジスト除去の工程も不要であり、製造効率の向上が可能となる。また、エッチング工程にて、最狭部を有する所定の寸法範囲の孔部、あるいは、後工程でPd合金膜が形成される側の開口面積の方が大きい所定の寸法範囲の孔部を形成するとともに、充填工程でのめっき層形成による孔部の埋め込みを、後工程の膜形成工程においてPd合金膜が形成される面から行なうので、孔部に埋め込まれためっき層にボイドが生じ難く、また、ボイドが発生するとしても、発生部位は最狭部よりも裏面側、もしくは孔部内の奥部であり、この部位はPd合金膜の形成に支障を来す部位ではないので、欠陥のないPd合金膜を備え有効水素透過面積が大きい高品質の水素精製フィルタを安定して製造することが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

#### 【水素精製フィルタ】

図1は、本発明の水素精製フィルタの一実施形態を示す部分断面図である。図1において、水素精製フィルタ1は、複数の微細な孔部3を有する多孔支持体2と、この多孔支持体2の表面2a側に接合されたPd合金膜4と、を備えるものである。また、各孔部3は、最狭部3aを備える形状となっている。

#### 【0017】

このような水素精製フィルタ1では、多孔支持体2の厚さT、各孔部3におけるPd合金膜4との接合側の開口直径D1、反対側の開口直径D2との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立する。また、各孔部3のPd合金膜4との接合側の開口直径D1、反対側の開口直径D2、各孔部3の最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 好ましくは $D3/D2 < 0.8$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ の関係が成立する。さらに、各孔部3のPd合金膜4との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体4の面積の20～80%、好ましくは20～70%を占めるものである。

#### 【0018】

尚、本発明では、上記の孔部3の開口直径D1、D2、および、Pd合金膜4との接合側の開口面積率（上述の多孔支持体2に占める孔部3のPd合金膜4との接合側の開口の合計面積の割合）は、顕微鏡に撮像用のカメラを取り付けた構成の画像解析装置を用いて、Pd合金膜4を形成する前の多孔支持体2を反射光で撮影し、これで得た画像について、所定の明るさを閾値として孔部の開口部位（反射光がない）を判定して2値画像化し、その画像をもとに算出する。また、孔部3の最狭部3aの直径D3は、上記の画像解析装置を用いて、Pd合金膜4を形成する前の多孔支持体2を透過光で撮影し、これで得た画像について、所定の明るさを閾値として孔部（最狭部のみを透過光が通過）を判定して2値画像化し、その画像をもとに算出する。

#### 【0019】

具体的には、孔部3の開口面積率は、10個の孔部について、上記の2値画像を用いて開口と判定された部位の画素数を計数して開口面積を測定し、この10個の開口面積の平

均を平均開口面積とし、次いで、孔部3のピッチを基に、多孔支持体2の面積に対する開口面積率を算出する。

また、孔部3の開口直径D1、D2、および、最狭部の開口直径D3は、面積の場合と同様に、10個の孔部について開口部位の直径を測定し、その平均値を採用する。

#### 【0020】

ここで、上記の直径の測定方法は、孔部の開口が円形である場合には、上記の2値画像から開口部位の面積を測定し、円の直径と面積の関係式から直径を算出する。また、孔部の開口が楕円や長円形、角形等の場合には、図2に示すように、その開口に対する最大内接円の直径を開口直径として用いる。開口に対する最大内接円の求め方は、その開口を2値画像化し、その2値画像に対して距離変換を施して得られた各画素の、図形の境界（開口）からの距離を表す数値の内、最大を与える画素の位置を最大内接円の中心と推定して、その近傍で適宜選んだ中心候補座標（例えば、微小等間隔で選んだ座標）上で内接円を描き、最大の内接円を求める。図3に、2値画像を距離変換した例を示す。この図3の例では、図形の境界から最大距離「4」を与える画素の位置近傍で、中心候補座標を適宜選んで内接円を描き、最大の内接円を求める。

以下の本発明の他の例の説明における孔部の開口直径、開口面積率も、上述の方法と同様に求める。

#### 【0021】

上記の多孔支持体2の厚さTと、開口直径D1、開口直径D2、開口直径D3、および、Pd合金膜4との接合側の開口面積率の間に成立する関係は、多孔支持体2の表面2a側（Pd合金膜4接合側）の孔部3の開口直径D1を微小なものとしながら、単位面積当たりの孔部数を多くすることでフィルタ全体としての開口面積率を大きくし、同時に多孔支持体2の機械的強度を高いものにするために必要な条件である。このような条件を満足する多孔支持体2では、Pd合金膜4を確実に保持しながら、水素透過作用をなすPd合金膜4の面積（有効水素透過面積）を大きいものとすることができ、水素透過効率が低いものとなる。このような本発明の水素精製フィルタ1は、特に、高圧用（例えば、圧力0.40MPa以上）の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現する。

#### 【0022】

上記の多孔支持体2は、SUS304、SUS430等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等の材料を用いて作製することができ、厚みは20～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内で適宜設定することができる。

本発明の水素精製フィルタ1を構成するPd合金膜4は、通常、Pd含有量が60重量%以上であり、添加元素としてAg、Cu、Pt、Au、Ni、Co、V、Nb、Ta、Zr等の1種あるいは2種以上を含有するものである。このようなPd合金膜4の厚みは、水素透過速度向上の点から薄いほど好ましいが、通常、0.5～30μm、好ましくは1.0～15μmの範囲内で適宜設定することができる。

#### 【0023】

図4は、本発明の水素精製フィルタの他の実施形態を示す部分断面図である。図4において、水素精製フィルタ11は、複数の微細な孔部13を有する多孔支持体12と、この多孔支持体12の表面12a側に接合されたPd合金膜14と、を備えるものである。

このような水素精製フィルタ11では、多孔支持体12の厚さT、各孔部13におけるPd合金膜14との接合側の開口直径D1、反対側の開口直径D2との間に、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ 、好ましくは $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.7$ の関係が成立する。また、各孔部13のPd合金膜14との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体14の面積の30～90%、好ましくは30～80%を占めるものである。

#### 【0024】

上記の多孔支持体12の厚さTと、開口直径D1、開口直径D2、およびPd合金膜14との接合側の開口面積率（上述の多孔支持体12に占める孔部13のPd合金膜14と

の接合側の開口の合計面積の割合)の間に成立する関係は、多孔支持体12の表面12a側(Pd合金膜14接合側)の開口比率を大きくし、同時に多孔支持体12の機械的強度を高いものにするための条件である。このような条件を満足する多孔支持体12では、孔部13の形状が表面12a側(Pd合金膜14接合側)の開口径が大きい特殊な形状となり、多孔支持体12とPd合金膜14との接合面積を小さくしてPd合金膜14に対する多孔支持体12の開口比率を大きくすることができる。これにより、水素透過作用をなすPd合金膜14の面積(有効水素透過面積)が大きくなり、水素透過効率が低いものとなる。一方、多孔支持体の裏面12b側における孔部13の開口面積S2が小さくても、Pd合金膜14を透過した水素が孔部13内を通過するのに支障を来たすことはなく、逆に、この開口面積S2が小さいことにより、多孔支持体12の機械的強度が高いものとなる。このような本発明の水素精製フィルタ11は、特に、低圧用(例えば、圧力0.40 MPa以下)の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現する。

#### 【0025】

本発明の水素精製フィルタ11を構成する多孔支持体12は、SUS304、SUS430等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等の材料を用いて作製することができ、厚みは20~500 $\mu$ m、好ましくは50~300 $\mu$ mの範囲内で適宜設定することができる。

本発明の水素精製フィルタ11を構成するPd合金膜14は、通常、Pd含有量が60重量%以上であり、添加元素としてAg、Cu、Pt、Au、Ni、Co、V、Nb、Ta、Zr等の1種あるいは2種以上を含有するものである。このようなPd合金膜14の厚みは、水素透過速度向上の点から薄いほど好ましいが、通常、0.5~30 $\mu$ m、好ましくは1.0~15 $\mu$ mの範囲内で適宜設定することができる。

#### 【0026】

尚、上述の実施形態は例示であり、本発明の水素精製フィルタを構成する多孔支持体の孔部の開口形状、配列等は、これに限定されるものではない。

また、上述の実施形態では、多孔支持体に直接Pd合金膜が接合されているが、例えば、Niストライクめっき層を介してPd合金膜を接合したものであってもよい。これにより、多孔支持体とPd合金膜の接合強度をより高いものとすることができる。

#### 【0027】

##### [水素精製フィルタの製造方法]

次に、本発明の水素精製フィルタの製造方法を説明する。

図5および図6は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の一実施形態を、上述の本発明の水素精製フィルタ1を例として示す工程図である。

本発明の製造方法は、まず、レジスト形成工程において、導電性の支持体20の表面20aに、複数の開口部21aを有するレジストパターン21を形成する。また、導電性の支持体20の裏面20bにも、複数の開口部22aを有するレジストパターン22を形成する((図5(A)))。レジストパターン21の各開口部21aは、支持体20を介してレジストパターン22の各開口部22aに対向している。尚、図示例では、開口部21aの開口面積が、開口部22aの開口面積よりも小さいものとなっている。

#### 【0028】

導電性の支持体20の材質としては、SUS304、SUS430等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等を挙げることができ、厚みは20~500 $\mu$ m、好ましくは50~300 $\mu$ mの範囲内で適宜設定することができる。

レジストパターン21、22は、例えば、従来公知のポジ型、ネガ型の感光性レジスト材料から選択した材料を塗布し、所定のマスクを介して露光、現像することにより形成することができる。レジストパターン21、22の開口部21a、22aの形状、寸法は、本発明の水素精製フィルタ1を構成する多孔支持体2の孔部3を決定するものであり、後述するエッチング工程におけるエッチング条件、支持体20の材質、厚み等を考慮して適宜設定することができる。

#### 【0029】

次に、エッチング工程において、上記のレジストパターン 21, 22 をマスクとして支持体 20 を両面からエッチングし、その後、レジストパターン 21, 22 を除去して、微細な孔部 3 を複数備えた多孔支持体 2 を形成する（図 5（B））。このように多孔支持体 2 に形成された孔部 3 は、内部に最狭部 3 a を有し、表面側の開口直径  $D_1$  と裏面側の開口直径  $D_2$  が、支持体 20 の厚さ  $T$  との関係で、 $1.0 \leq D_1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D_2/T \leq 5.0$  を満足し、最狭部 3 a の開口直径  $D_3$  と開口直径  $D_1$ 、開口直径  $D_2$  との関係が、 $D_3/D_1 < 0.8$ 、かつ、 $D_3/D_2 < 0.9$  好ましくは  $D_3/D_2 < 0.8$ 、かつ、 $D_3 < 250 \mu\text{m}$  を満足し、さらに、表面 2 a 側の開口の合計面積が支持体 20 の面積の 20～80%、好ましくは 20～70% を占めるものである。

支持体 20 のエッチングは、塩化第二鉄系等のエッチング液を使用し、スプレー方式、浸漬方式等により行うことができる。また、レジストパターン 21, 22 の除去は、アルカリ性水溶液等を用いて行うことができる。

#### 【0030】

次に、充填工程において、まず、絶縁性フィルム 23 を多孔支持体 2 の裏面 2 b 側に貼設し、多孔支持体 2 の表面 2 a 側から電解めっきにより孔部 3 を埋めるようにめっき層 24 を形成する（図 5（C））。

絶縁性フィルム 23 は、例えば、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂フィルムを使用することができる。このような絶縁性フィルム 24 の厚みは、材質、電気絶縁性、フィルム強度等を考慮して適宜設定することができ、例えば、 $30 \sim 300 \mu\text{m}$  程度とすることができる。多孔支持体 2 への絶縁性フィルム 24 の貼設は、ポリアミド系等の接着剤を用いる方法、絶縁性フィルム 24 の熱融着性を利用した方法等により行なうことができる。

#### 【0031】

めっき層 24 の形成は、例えば、多孔支持体 2 を給電層とした電解銅めっき、電解ニッケルめっき等により行うことができる。本発明では、上記のように、孔部 3 内に最狭部 3 a が存在し、この最狭部 3 a にて電流密度が高くめっき析出が確実に行なわれるので、この位置でめっきが接続して最狭部 3 a を閉塞し、孔部 3 に埋め込まれためっき層 24 の最狭部 3 a より表面 2 a 側にはボイドが発生（成長）し難いものとなる。また、めっき層 24 形成による孔部 3 の埋め込みが、後工程の膜形成工程において Pd 合金膜 4 が形成される面（多孔支持体 2 の表面 2 a）から行なわれるので、図示のように、孔部 3 の奥部にボイド 24' が発生しても、この部位は Pd 合金膜 4 の形成に支障を来すことはない。

#### 【0032】

次に、膜形成工程において、絶縁性フィルム 23 を除去し、多孔支持体 2 の表面 2 a が露出するように、めっき層 24 を研磨する（図 5（D））。次いで、この研磨面（表面 2 a）側にストライクめっき層 25 を形成（図 6（A））し、このストライクめっき層 25 上に Pd 合金膜 4 を電解めっきにより形成する（図 6（B））。

絶縁性フィルム 23 の除去は、剥離あるいは溶解により行うことができる。また、めっき層 24 の研磨は、例えば、ラッピング、ポリッシング、化学的機械研磨（CMP）、平面研磨、バフ研磨等により行なうことができる。

ストライクめっき層 25 は、Pd 合金膜 4 に対する密着性を高めることを目的として形成され、例えば、Ni ストライクめっき、Au ストライクめっき、Pd ストライクめっき等により形成することができる。このようなストライクめっき層 25 の厚みは、例えば、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲で設定することができる。

#### 【0033】

Pd 合金膜 4 の形成は、電解めっきにより直接 Pd 合金膜を形成する方法、電解めっき、あるいは、無電解めっきにより Pd 合金を構成する各成分の薄膜をストライクめっき 25 上に積層し、その後、熱処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成する方法等により行うことができる。例えば、めっきにより Pd を  $3 \mu\text{m}$  の厚みで形成し、この上にめっきにより Ag を  $1 \mu\text{m}$  の厚みで形成し、その後、 $500^\circ\text{C}$ 、24 時間の熱処理を施すことにより Pd 合金化することができる。また、Pd/Ag/Pd 3 層、Pd/Ag/Pd/

Ag 4層等の多層めっきを行った後、熱処理を施してもよい。形成するPd合金膜4の厚みは0.5～30μm、好ましくは1～15μm程度とすることができる。

このように形成されるPd合金膜4は、図示のように、孔部3を埋めているめっき層24の奥部にボイド24'が存在しても、このボイド24'に影響されることなく、欠陥のない均一な厚みの膜となる。

尚、本発明では、上述のストライクめっき層を形成せず、直接、Pd合金層4を形成してもよい。

#### 【0034】

次に、除去工程において、選択エッチングよりめっき層24を除去（図6（C））し、その後、ストライクめっき層25を選択エッチングにより除去して、水素精製フィルタ1を得る（図6（D））。めっき層24の選択エッチングは、アンモニア系のエッチング液を使用し、また、ストライクめっき層25の選択エッチングは、Niストライクめっきの場合は硫酸過酸化水素系のエッチング液を使用し、それぞれスプレー方式、浸漬方式、吹きかけ等により行うことができる。

上記のように製造された水素精製フィルタ1は、Pd合金膜4が多孔支持体2に対して高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるためにPd合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。

#### 【0035】

図7および図8は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の他の実施形態を、上述の本発明の水素精製フィルタ11を例として示す工程図である。

本発明の製造方法は、まず、レジスト形成工程において、複数の開口部31aを有するレジストパターン31を導電性の支持体30の表面30aに形成し、複数の小開口部32aを有するレジストパターン32を導電性の支持体30の裏面30bに形成する（図7（A））。レジストパターン31の各開口部31aは、支持体30を介してレジストパターン32の各小開口部32aに対向しており、かつ、小開口部32aの開口面積は開口部31aの開口面積よりも小さいものとなっている。

#### 【0036】

導電性の支持体30は、上述の支持体20と同様の材質のものを使用することができ、厚みは20～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内で適宜設定することができる。また、レジストパターン31、32は、上述のレジストパターン21、22と同様にして形成することができる。このレジストパターン31の開口部31a、レジストパターン32の小開口部32aの形状、寸法は、本発明の水素精製フィルタ11を構成する多孔支持体12の孔部13を決定するものであり、後述するエッチング工程におけるエッチング条件、支持体30の材質、厚み等を考慮して適宜設定することができる。尚、レジストパターン32は、小開口部32aを備えない全ベタ（支持体30の裏面30bの前面を被覆する）であってもよい。

#### 【0037】

次に、エッチング工程において、上記のレジストパターン31、32をマスクとして支持体30を表裏からエッチングし、その後、レジストパターン31、32を除去して、微細な孔部13を複数備えた多孔支持体12を形成する（図7（B））。このように多孔支持体12に形成された孔部13は、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が、支持体30の厚さTとの関係で、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ を満足し、表面30a側の開口の合計面積が支持体30の面積の20～80%、好ましくは30～80%を占めるものである。

支持体30のエッチング、レジストパターン31、32の除去は、上述の実施形態と同様とすることができる。尚、レジストパターン32が小開口部32aを備えない全ベタである場合、上記のレジストパターン31、32をマスクとして支持体30の表面30aからエッチングする。

#### 【0038】

次に、充填工程において、絶縁性フィルム33を多孔支持体12の裏面12b側に貼設

し、多孔支持体 1 2 の表面 1 2 a 側から電解めっきにより孔部 1 3 を埋めるようにめっき層 3 4 を形成する（図 7（C））。

絶縁性フィルム 3 3 の材質、厚み、および絶縁性フィルム 3 3 の貼設方法は、上述の実施形態と同様とすることができる。

また、めっき層 3 4 の形成は、例えば、多孔支持体 1 2 を給電層とした電解銅めっき、電解ニッケルめっき等により行うことができる。本発明では、めっき層 3 4 形成による孔部 1 3 の埋め込みが、後工程の膜形成工程において P d 合金膜 1 4 が形成される面（多孔支持体 1 2 の表面 1 2 a）から行なわれるので、図示のように、孔部 1 3 の奥部にボイド 3 4' が発生しても、この部位は P d 合金膜 1 4 の形成に支障を来たすことはない。

#### 【0039】

次に、膜形成工程において、絶縁性フィルム 3 3 を除去し、多孔支持体 1 2 の表面 1 2 a が露出するように、めっき層 3 4 を研磨する（図 7（D））し、この研磨面（表面 1 2 a）側にストライクめっき層 3 5 を形成する（図 8（A））。次いで、このストライクめっき層 3 5 上に P d 合金膜 1 4 をめっきにより形成する（図 8（B））。

絶縁性フィルム 3 3 の除去、めっき層 3 4 の研磨、ストライクめっき層 3 5 の形成は、上述の実施形態における絶縁性フィルム 2 3 の除去、めっき層 2 4 の研磨、ストライクめっき層 2 5 の形成と同様に行うことができる。

また、P d 合金膜 1 4 の形成は、上述の実施形態における P d 合金膜 4 の形成方法と同様の方法により行なうことができる。形成される P d 合金膜 1 4 は、図示のように、孔部 1 3 を埋めているめっき層 3 4 の奥部にボイド 3 4' が存在しても、このボイド 3 4' に影響されることなく、欠陥のない均一な厚みの膜となる。

尚、上述のストライクめっき層 3 5 を形成せず、直接、P d 合金層 4 を形成してもよい。

#### 【0040】

次に、除去工程において、選択エッチングよりめっき層 3 4 を除去（図 8（C））し、その後、ストライクめっき層 3 5 を選択エッチングにより除去して、水素精製フィルタ 1 1 を得る（図 8（D））。めっき層 3 4、ストライクめっき層 3 5 の選択エッチングは、上述の実施形態におけるめっき層 2 4、ストライクめっき層 2 5 の選択エッチングと同様に行うことができる。

上記のように製造された水素精製フィルタ 1 1 は、P d 合金膜 1 4 が多孔支持体 1 2 に対して高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるために P d 合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。

上記のような本発明の製造方法では、P d 合金膜 4，1 4 を形成する前の支持体 2 0，3 0 に対して孔部 3，1 3 を形成するので、P d 合金膜の破損を生じることがない。また、P d 合金膜 4，1 4 上での多孔の金属膜の形成が不要であるため、製造時間の短縮が可能であり、最終工程でのレジスト除去もなく、製造効率の向上が可能である。

#### 【実施例】

##### 【0041】

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

##### 【実施例 1】

導電性の支持体として厚み（T）50  $\mu$ m の SUS 304 材を準備し、この SUS 304 材の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製 OFPR）をディップ法により塗布（塗布量 7  $\mu$ m（乾燥時））した。次に、開口寸法（開口直径）30  $\mu$ m である円形の開口部をピッチ 120  $\mu$ m で複数備えたフォトマスク A を一方の上記レジスト塗膜上に配し、開口寸法（開口直径）55  $\mu$ m である円形の開口部をピッチ 120  $\mu$ m で複数備えたフォトマスク B を他方のレジスト塗膜上に配し、これらのフォトマスク A，B を介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウムを使用して現像した。尚、フォトマスク A の各開口部の中心と、フォトマスク B の各開口部の中心とが SUS 304 材を介して一致するように位置合わせを行った。

##### 【0042】

これにより、開口寸法（開口直径）が $30\text{ }\mu\text{m}$ である円形状の開口部を有するレジストパターンをSUS304材の一方の面に形成し、開口寸法（開口直径）が $55\text{ }\mu\text{m}$ である円形状の開口部を有するレジストパターンをSUS304材の他方の面（裏面側）に形成した。上記のようにSUS304材に形成された円形状の各開口部の中心は、SUS304材を介して対向する開口部の中心と一致するものであった。（以上、レジスト形成工程）

#### 【0043】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でSUS304材を表裏からスプレー方式でエッチングした。

（エッチング条件）

- ・温度 :  $50^{\circ}\text{C}$
- ・塩化第二鉄濃度 : 45 ボーメ
- ・圧力 :  $0.30\text{ MPa}$

#### 【0044】

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウムを用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、SUS304材に複数の孔部が形成され、多孔支持体が得られた。この孔部は、内部に最狭部を有する円形であり、表面側の開口直径 $D1$ が $61\text{ }\mu\text{m}$ （開口直径 $D1$ ／多孔支持体厚 $T=1.2$ ）、裏面側の開口直径 $D2$ が $85\text{ }\mu\text{m}$ （開口直径 $D2$ ／多孔支持体厚 $T=1.7$ ）、最狭部の開口直径 $D3$ が $45\text{ }\mu\text{m}$ （開口直径 $D3$ ／開口直径 $D1=0.73$ 、開口直径 $D3$ ／開口直径 $D2=0.53$ ）であった。また、多孔支持体の表面側に占める上記の開口の開口面積率は20%であった。したがって、形成した孔部は、その開口直径 $D1$ 、開口直径 $D2$ と、多孔支持体の厚さ $T$ との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、開口直径 $D1$ 、開口直径 $D2$ 、最狭部の開口直径 $D3$ との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ の関係が成立し、孔部のPd合金膜との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体の面積の20～80%の範囲内に入るものであった。（以上、エッチング工程）

#### 【0045】

次いで、上記のSUS304材の裏面に、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の絶縁性フィルムを貼り付けた。次に、SUS304材の絶縁性フィルムを貼設していない面に対して、下記の条件で電解銅めっきを行い、孔部を銅めっき層で埋めると共に、SUS304材の表面に銅めっき層（厚み約 $60\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。（以上、充填工程）

（銅めっき条件）

- ・使用浴 : 硫酸銅めっき浴
- ・液温 :  $30^{\circ}\text{C}$
- ・電流密度 :  $1\text{ A/dm}^2$

#### 【0046】

次に、絶縁性フィルムをSUS304材から剥離して除去し、SUS304材の表面が露出するように、上記の銅めっき層をラッピングにより研磨した。

次いで、研磨面側から下記の条件で電解めっきを行い、Niストライクめっき層（厚み $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。

（Niストライクめっき条件）

- ・使用浴 : 塩化ニッケル浴
- ・液温 :  $55^{\circ}\text{C}$
- ・電流密度 :  $10\text{ A/dm}^2$

#### 【0047】

次いで、上記のNiストライクめっき層上に下記の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。（以上、膜形成工程）

（Pd合金膜の成膜条件）

- ・使用浴 : 塩化Pdめっき浴（Pd濃度： $12\text{ g/L}$ ）
- ・pH : 7～8

- ・電流密度 :  $1 \text{ A/dm}^2$
- ・液温 :  $40^\circ\text{C}$

#### 【0048】

次に、過硫酸アンモニウム系銅選択エッチング液を用いて銅めっき層を選択的にエッチングして除去し、その後、硫酸／過酸化水素系のNi選択エッチング液を用いてNiストライクめっき層を選択的にエッチングして除去した。（以上、除去工程）

上記の除去工程が終了した後、 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の寸法に切断して、水素精製フィルタとした。

#### 【0049】

上述のように作製した水素精製フィルタを改質器に装着し、Pd合金膜にメタノールと水蒸気の混合物を高温高压条件（ $300^\circ\text{C}$ 、 $0.50 \text{ MPa}$ ）で連続100時間供給し、水素精製フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は $5 \sim 10 \text{ ppm}$ と極めて低く、また、水素リッチガスの流量は $1 \text{ L/分}$ であり、本発明の水素精製フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することを確認した。

#### 【0050】

##### 【実施例2】

導電性の支持体として厚み（T） $50 \mu\text{m}$ のSUS304材を準備し、このSUS304材の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製 OFPR）をディップ法により塗布（塗布量 $7 \mu\text{m}$ （乾燥時））した。次に、開口寸法（開口直径） $65 \mu\text{m}$ である円形の開口部をピッチ $150 \mu\text{m}$ で複数備えたフォトマスクCを一方の上記レジスト塗膜上に配し、開口寸法（開口直径） $30 \mu\text{m}$ である円形の小開口部をピッチ $150 \mu\text{m}$ で複数備えたフォトマスクDを他方のレジスト塗膜上に配し、これらのフォトマスクC、Dを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウムを使用して現像した。尚、フォトマスクCの各開口部の中心と、フォトマスクDの各開口部の中心とがSUS304材を介して一致するように位置合わせを行った。

#### 【0051】

これにより、開口寸法（開口直径）が $65 \mu\text{m}$ である円形状の開口部を有するレジストパターンをSUS304材の一方の面（表面側）に形成し、開口寸法（開口直径）が $30 \mu\text{m}$ である円形状の小開口部を有するレジストパターンをSUS304材の他方の面（裏面側）に形成した。上記のようにSUS304材に形成された円形状の各開口部の中心は、SUS304材を介して対向する開口部の中心と一致するものであった。（以上、レジスト形成工程）

#### 【0052】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でSUS304材を表裏からスプレー方式でエッチングした。

（エッチング条件）

- ・温度 :  $50^\circ\text{C}$
- ・塩化第二鉄濃度 :  $45 \text{ ボーメ}$
- ・圧力 :  $0.30 \text{ MPa}$

#### 【0053】

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウムを用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、SUS304材に複数の孔部が形成され、多孔支持体が得られた。この孔部は、内部に最狭部を備えず、裏面側の開口が最狭部となっており、表面側の開口直径D1が $110 \mu\text{m}$ （開口直径D1／多孔支持体厚T $=2.2$ ）、裏面側の開口直径D2が $50 \mu\text{m}$ （開口直径D2／開口直径D1 $=0.45$ ）であった。また、多孔支持体の表面側に占める上記の開口の開口面積率は42%であった。したがって、形成した孔部は、その開口直径D1、開口直径D2と、多孔支持体の厚さTとの間に、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ の関係が成立し、孔部のPd合金膜との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体の面積の30～90%の範囲内に入るもの



であった。（以上、エッチング工程）

#### 【0054】

次いで、上記のSUS304材の裏面に、厚み $200\mu\text{m}$ の絶縁性フィルムを貼り付けた。次に、SUS304材の絶縁性フィルムを貼設していない面に対して、実施例1と同様の条件で電解銅めっきを行い、孔部を銅めっき層で埋めると共に、SUS304材の表面に銅めっき層（厚み約 $80\mu\text{m}$ ）を形成した。（以上、充填工程）

次に、絶縁性フィルムをSUS304材から剥離して除去し、SUS304材の表面が露出するように、上記の銅めっき層を実施例1と同様に研磨した。

#### 【0055】

次いで、研磨面側から実施例1と同様の条件で電解めっきを行い、Niストライクめっき層（厚み $0.2\mu\text{m}$ ）を形成した。

次いで、上記のNiストライクめっき層上に、実施例1と同様の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み $5\mu\text{m}$ ）を形成した。（以上、膜形成工程）

次に、実施例1と同様にして、銅めっき層、Niストライクめっき層を選択エッチングにより除去した。（以上、除去工程）

上記の除去工程が終了した後、 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ の寸法に切断して、水素精製フィルタとした。

#### 【0056】

上述のように作製した水素精製フィルタを改質器に装着し、Pd合金膜にメタノールと水蒸気の混合物を高温低圧条件（ $300^{\circ}\text{C}$ 、 $0.3\text{MPa}$ ）で連続100時間供給し、水素精製フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は $5\sim 10\text{ppm}$ と極めて低く、また、水素リッチガスの流量は $1\text{L}/\text{分}$ であり、本発明の水素精製フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することを確認した。

#### 【0057】

##### 【比較例】

レジスト形成工程において形成するレジストパターンの開口部の寸法を変更した他は実施例1と同様にして、孔部内に最狭部を備えず、表面側の開口が裏面側の開口よりも小さい形状の孔部を備えた多孔支持体を作製した。すなわち、多孔支持体の厚みTは $50\mu\text{m}$ で、孔部の表面側の開口直径D1は $50\mu\text{m}$ 、裏面側の開口直径D2は $143\mu\text{m}$ で、孔部のピッチは $120\mu\text{m}$ であった。したがって、多孔支持体の厚みTと開口直径D1の比 $T/D1$ が1.0であり、開口直径D2と開口直径D1の比 $D2/D1$ が2.86であり、多孔支持体の表面に占める開口面積率が14%であった。

#### 【0058】

次いで、上記の多孔支持体に、実施例1と同様にしてPd合金膜を接合して一体化し、これを $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ の寸法に切断して、図9に示すような水素精製フィルタ（比較例）とした。

上述のように作製した水素精製フィルタのPd合金膜を実体顕微鏡にて透過光で観察した結果、Pd合金膜に欠陥が存在する水素精製フィルタが、100個中40個の割合で存在した。

#### 【0059】

また、Pd合金膜に欠陥が存在しない水素精製フィルタを選別し、この水素精製フィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の高温高圧条件でフィルタのPd合金膜にメタノールと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から100時間経過するまでの間のCO濃度は $5\sim 10\text{ppm}$ と極めて低く良好であったが、水素リッチガスの流量は $0.6\text{L}/\text{分}$ であり水素透過効率が悪いものであった。

さらに、Pd合金膜に欠陥が存在しない水素精製フィルタを選別し、この水素精製フィルタを改質器に装着し、実施例2と同様の高温低圧条件でフィルタのPd合金膜にメタノールと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのC

O 濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から 100 時間経過するまでの間の CO 濃度は 5 ~ 10 ppm と極めて低く良好であったが、水素リッチガスの流量は 0.3 L / 分であり水素透過効率が悪いものであった。

【産業上の利用可能性】

【0060】

高純度の水素リッチガスを必要とする種々の分野に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】 本発明の水素精製フィルタの一実施形態を示す部分断面図である。

【図2】 開口に対する最大内接円を説明するための図である。

【図3】 開口の2値画像における距離変換の例を示す図である。

【図4】 本発明の水素精製フィルタの他の実施形態を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の水素精製フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図6】 本発明の水素精製フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図7】 本発明の水素精製フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

【図8】 本発明の水素精製フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

【図9】 水素精製フィルタの比較例を示す図である。

【符号の説明】

【0062】

1, 11 ... 水素精製フィルタ

2, 12 ... 多孔支持体

3, 13 ... 孔部

3a ... 最狭部

4, 14 ... Pd 合金膜

20, 30 ... 導電性の支持体

21, 22, 31, 32 ... レジストパターン

21a, 22a, 31a, 32a ... 開口部

23, 33 ... 絶縁性フィルム

24, 34 ... めっき層

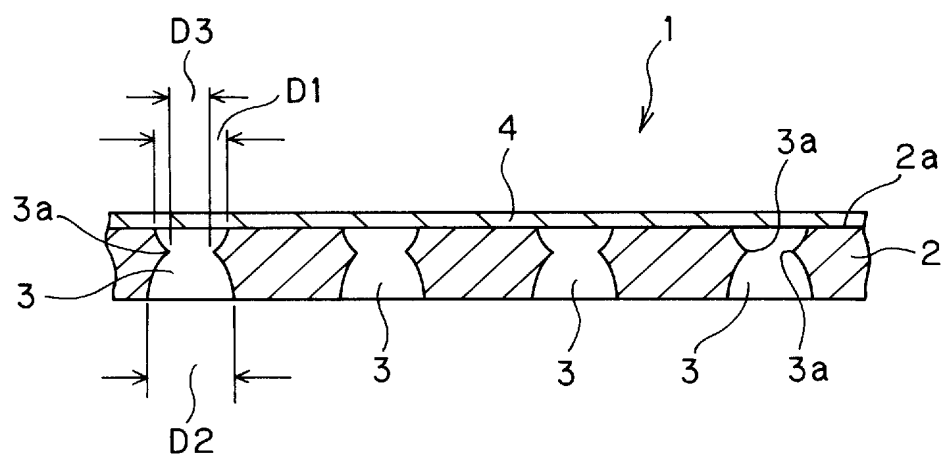


FIG. 1

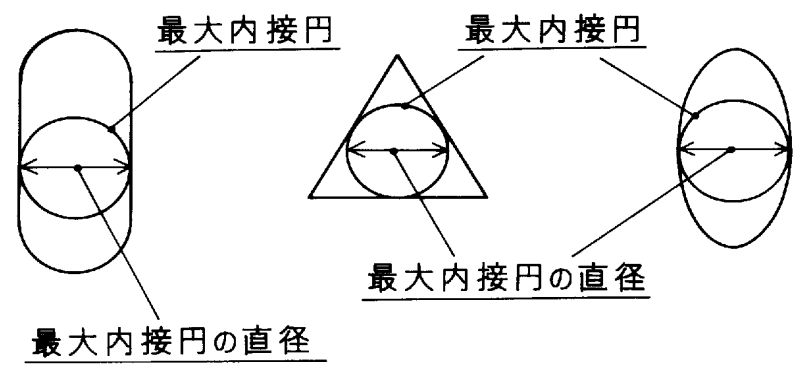


FIG. 2

【図 3】

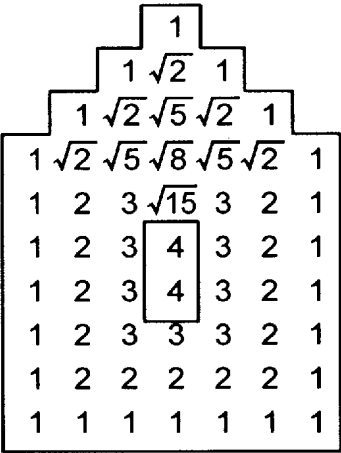


FIG. 3

【図 4】

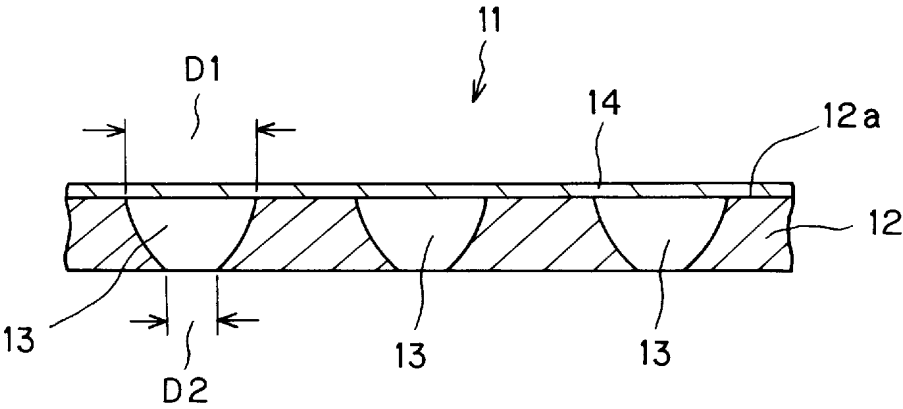


FIG.4

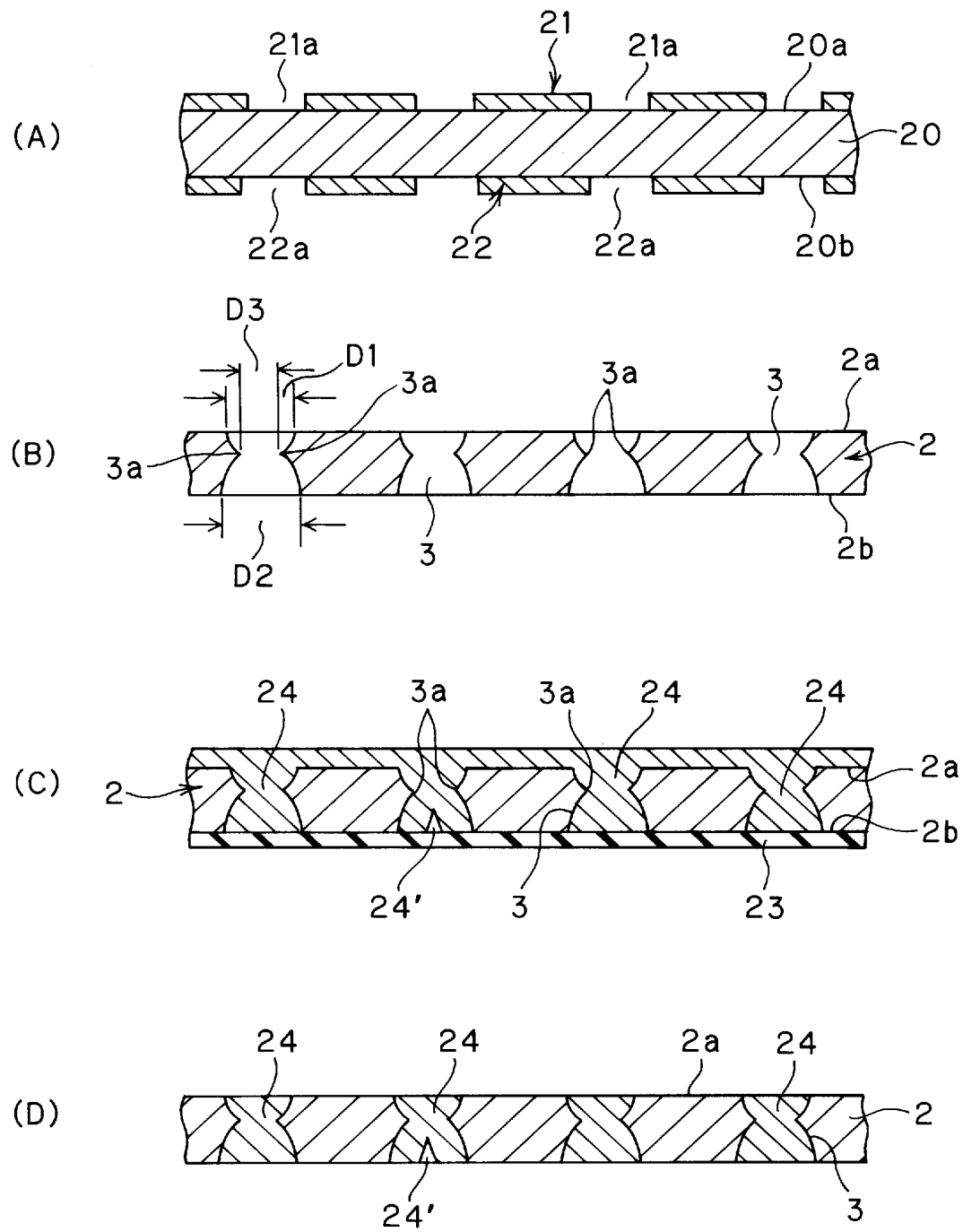


FIG. 5

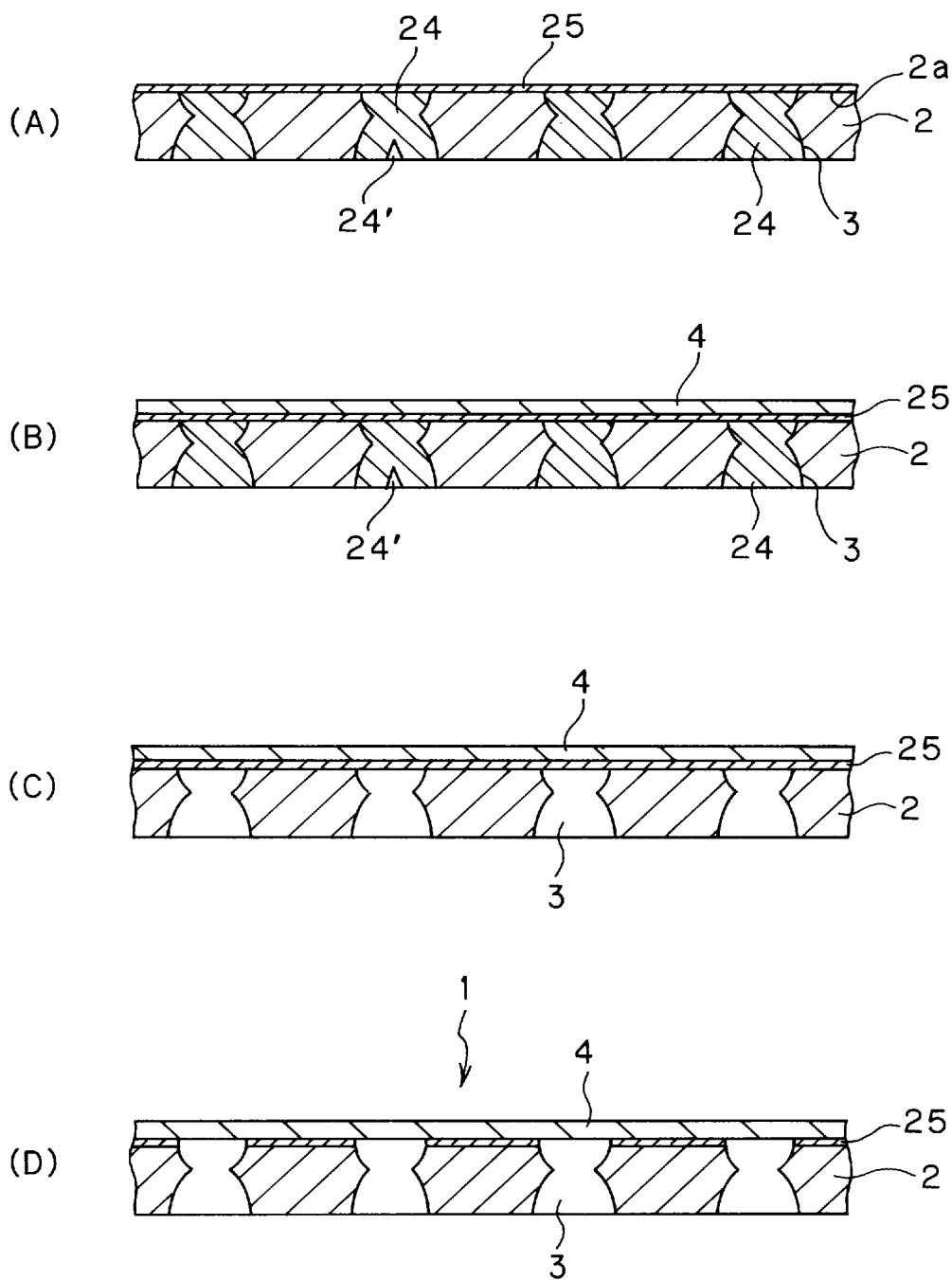


FIG. 6

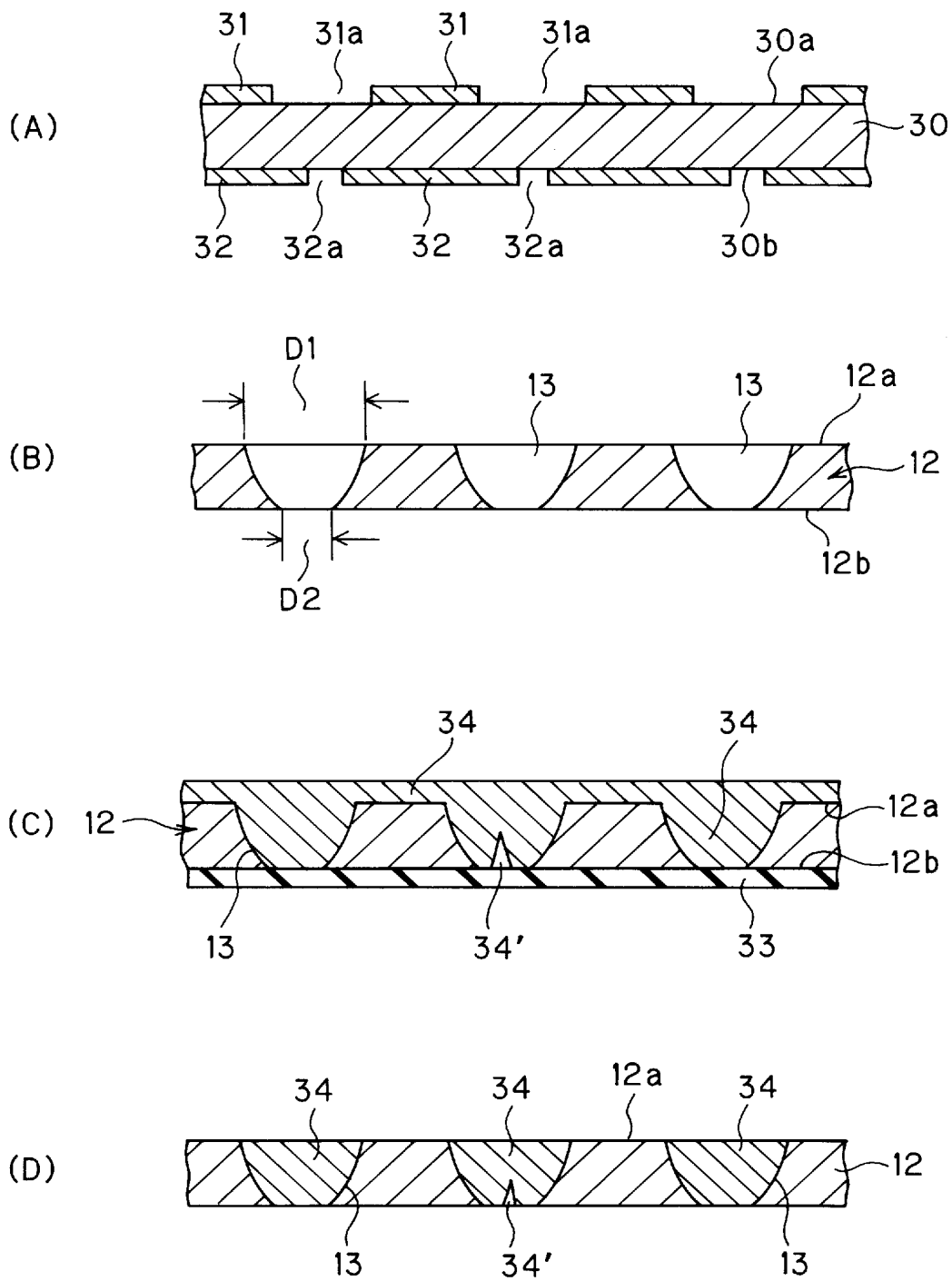


FIG. 7

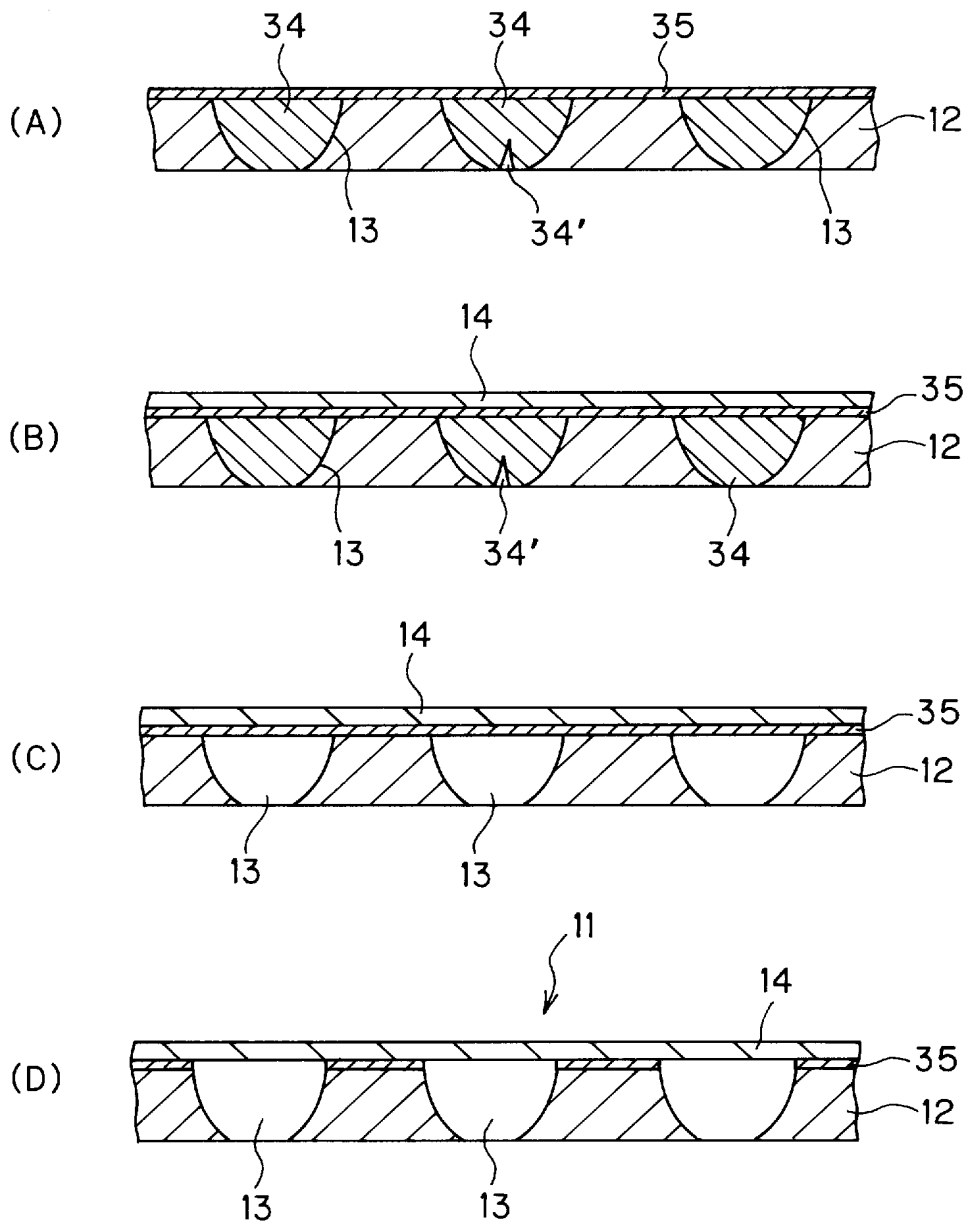


FIG. 8



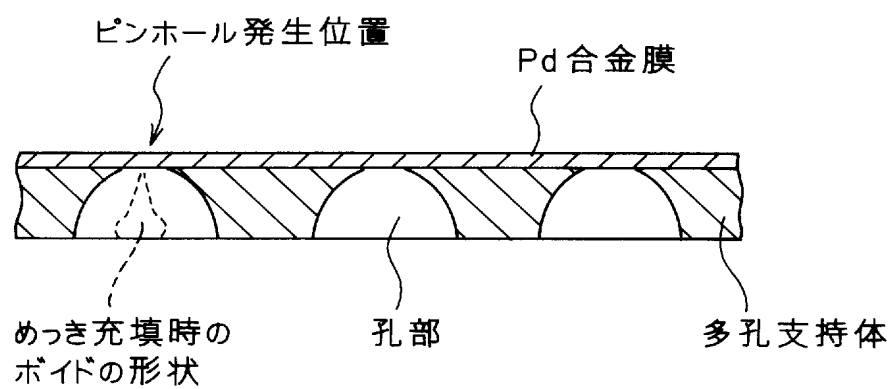


FIG. 9

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素精製において優れた水素透過効率を示す水素精製フィルタと、このようなフィルタを簡便に製造するための製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、多孔支持体の各孔部を、多孔支持体の厚さT、孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、孔部の反対側の開口直径D2との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、孔部の反対側の開口直径D2、該孔部の最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ の関係が成立し、さらに、孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が多孔支持体の面積の20～80%を占めるような孔部とすることにより水素精製フィルタとする。

【選択図】 図1

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 2 8 9 7

19900827

新規登録

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社